

**PCT**WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau

## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<b>(51) International Patent Classification:</b> <b>C08J 7/04, B05D 7/04,</b> <b>C09D 5/04</b>	<b>A1</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> <b>WO 00/08093</b> <b>(43) International Publication Date:</b> 17 February 2000 (17.02.2000)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/EP99/05180 <b>(22) International Filing Date:</b> 21 July 1999 (21.07.1999) <b>(30) Priority Data:</b> 198 35 193.3      04 August 1998 (04.08.1998) DE <b>(60) Parent Application or Grant</b> BASF COATINGS AG [/]; O. HINTZE-BRUNING, Horst [/]; O. LASSMANN, Walter [/]; O. STEGEMANN, Klaus, Dieter [/]; O. BLUM, Rainer [/]; O. ANTONIETTI, Markus [/]; O. HINTZE-BRUNING, Horst [/]; O. LASSMANN, Walter [/]; O. STEGEMANN, Klaus, Dieter [/]; O. BLUM, Rainer [/]; O. ANTONIETTI, Markus [/]; O. FITZNER, Uwe ; O.	<b>Published</b>	
<b>(54) Title: FILM AND THE USE THEREOF FOR COATING SHAPED PARTS</b> <b>(54) Titre: FILM ET SON UTILISATION POUR LE REVETEMENT DE PIECES MOULEES</b>  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a film comprising at least one support layer and at least one lacquer coat deposited thereon, whereby at least one layer is provided which is based on a powder lacquer or on a powder lacquer dispersion.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>L'invention concerne un film comportant au moins une couche porteuse sur laquelle est appliquée au moins une couche de vernis, au moins une couche à base d'un vernis pulvérulent durcissable par rayonnement ou une dispersion de vernis pulvérulent durcissable par rayonnement étant présente.</p>		

**PCT**      WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<b>(51) Internationale Patentklassifikation 7:</b> C08J 7/04, C09D 5/04, B05D 7/04	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> WO 00/08093  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 17. Februar 2000 (17.02.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/05180  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 21. Juli 1999 (21.07.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 35 193.3      4. August 1998 (04.08.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HINTZE-BRUNING, Horst [DE/DE]; Thomas-Mann-Weg 9, D-48165 Münster (DE). LASSMANN, Walter [DE/DE]; Hülsebrockstrasse 32, D-48165 Münster (DE). STEGEMANN, Klaus, Dieter [DE/DE]; Wielandstrasse 85, D-48165 Münster (DE). BLUM, Rainer [DE/DE]; Rüdigerstrasse 64, D-67069 Ludwigshafen (DE). ANTONIETTI, Markus [DE/DE]; Am Luchgraben, D-14558 Bergholz-Rehbrücke (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, D-40878 Ratingen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen einreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> FILM AND THE USE THEREOF FOR COATING SHAPED PARTS  <b>(54) Bezeichnung:</b> FOLIE UND DEREN VERWENDUNG ZUR BESCHICHTUNG VON FORMTEILEN  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to a film comprising at least one support layer and at least one lacquer coat deposited thereon, whereby at least one layer is provided which is based on a powder lacquer or on a powder lacquer dispersion.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die vorliegende Erfindung betrifft eine Folie umfassend wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgetragene Lackschicht, wobei wenigstens eine Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion vorhanden ist.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**Description**

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

### Folie und deren Verwendung zur Beschichtung von Formteilen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Folie mit wenigstens einer Trägerschicht und wenigstens einer Lackschicht.

Die Anwendung von Folien zur Beschichtung von Automobilaussenteilen ist insbesondere durch Fortschritte in der Thermoformung und in der Technik der „In Mold Decoration“ von Kunststoffformteilen von zunehmendem Interesse. (E. Bürkle in Kunststoffe 87 (1997), 320-328; Modern Plastics International Band 11, 1997, 33-34, G. Steinbichler und J. Gießauf in Kunststoffe 87 (1997), 1262-1270).

Stand der Technik sind mehrschichtige Folien, deren Klarschicht aus thermoplastischen Polymeren, z. B. Polyvinylidenfluorid (PVdF) besteht. Solche Folien sind beispielsweise als „In-Mold Surfacin Film“ von 3M/REXAM kommerziell erhältlich. In WO94/09983 und EP 361823 (AVERY DENNISO Corp.) sind mehrschichtige Folien beschrieben, deren Klarschichten aus PVdF / Polyacrylat-Mischungen bestehen und deren pigmentierten Farbschichten auf Basis PVdF oder Polyvinylchlorid über eine Verbindungsschicht bzw. direkt darauf appliziert sind. Über eine Klebeschicht werden diese Verbünde auf das zu folierende Formteil appliziert, nachdem zuvor eine optionale Trägerschicht entfernt wurde. Nachteilig ist bei diesen Folien der hohe Halogengehalt von ca. 60 Gew.-% (Ökologie und Preis) sowie die unzureichenden Gebrauchseigenschaften der sehr weichen Klarschichten. Zudem werden die PVdF-basierenden Schichten mangels ausreichender Extrudiergängigkeit bevorzugt aus organischer Lösung heraus appliziert, was zu einer vorgegebenen Beschichtungsfolge von 1. Klarschicht, 2. Basisschicht zwingt, um Anlösungserscheinungen in der einer zuerst

5

2

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5 applizierten, unteren effektgebenden Schicht und damit Farbton- und  
Effektänderungen zu vermeiden. Bekannt sind weiterhin Klarschichten aus  
thermoplastischem Polymethylmethacrylat (PMMA), die bevorzugt durch  
Coextrusion mit der Trägerschicht und/oder Basisschicht erhalten werden (A.  
Grefenstein in Kunststoffe 87 (1997), 1332-1343). Diese neigen aber  
10 aufgrund der hohen Glasübergangstemperatur zur Sprödigkeit bzw.  
benötigen enge Verarbeitungsfenster für das Verformen und Handling der  
Folien. Zudem entsprechen einige Gebrauchseigenschaften solcher  
Schichten nicht den Anforderungen, die an hochwertige Klarschichten gestellt  
werden.

15

In der EP 251 546 wird ein Verfahren zum Beschichten von Automobilteilen  
mit einer lackierten Folie beschrieben. Die Folie enthält einen zuvor thermisch  
ausgehärteten, farbigen Lack. In der EP 361 351 wird dieses Verfahren mit  
strahlenhärtbaren Lacken umgesetzt, um die thermoplastischen Trägerfolien  
20 nicht durch hohe Temperaturen zu deformieren.

Das technische Problem besteht darin, die Folieneigenschaften im  
Ausgangszustand (auf der Rolle – nichtfließend, nichtklebrig, blockfrei) mit  
der notwendigen Thermoformbarkeit der Folie während der Verarbeitung  
25 (Dehnungen mit mehr als 100%) sowie den erwünschten  
Gebrauchseigenschaften des folierten Gegenstands (insbesondere die  
mechanische Festigkeit und Chemikalienresistenz) zu kombinieren. In der  
Patentliteratur sind zur Lösung Ansätze beschrieben, bei denen Folien  
hergestellt und verarbeitet werden, die in meist einer Schicht eine latente  
30 Härtebarkeit aufweisen, und nach der Applikation der Folie zur Aushärtung  
gebracht werden.

5

3

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5 In WO96/10059 sind zweischichtige, latent thermohärtbare, in der Schmelze  
10 fließfähige Folien beschrieben, die zur Abdichtung von metallischen  
Fügestellen im Automobilbau eingesetzt werden. Beim Erwärmen dehnt sich  
die untere Schicht aus, die obere zerfließt und umschließt nach erfolgter  
Härtung die untere Schicht.

10

Die Schrift DE 196 33 959 beschreibt ein Verfahren zur strahleninduzierten  
Härtung einer Schutzschicht, die zuvor als äußere Schicht einer  
vorgeformten, mehrschichtigen Zierfolie in der Spritzgußform mit einem  
thermoplastischen Kunststoff hinterspritzt wurde. Die Harzzusammensetzung  
15 der Schutzschicht im ungehärteten Zustand besteht aus einer  
acrylcopolymeren Hauptkette mit einer Glasübergangstemperatur von 40 bis  
120°C und einem mittleren Molekulargewicht (Mw) von vorzugsweise 45000  
bis 80000 sowie mindestens einer (meth)acrylfunktionellen Seitekette, das mit  
einem mindestens trifunktionellen Vernetzer mit (Meth)acryloylgruppen und  
20 einem Photoinitiator versehen ist.

Durch den hohen Glasübergangspunkt und der vergleichsweise geringen  
Funktionalität an (Meth)acryloylgruppen des Polymers in der Schutzschicht  
sind die erhaltenen Filme nach der erfindungsgemäßen Bestrahlung der  
applizierten Zierfolie in den Gebrauchseigenschaften unzureichend für die  
35 hohen Anforderungen, die an Automobilaussenteile gestellt werden. Zudem  
kann aufgrund der hohen Molekulargewichte des Hauptpolymers eine  
Applikation nur aus organischer Lösung erfolgen. Zudem können die im  
Automobilbau vorhandenen hohen Erwartungen mit den in der Schrift  
vorgesprochenen einschichtigen Lösungen nicht erfüllt werden.

30

In den Schriften DE 196 54 918 A1 sowie DE 196 28 966 C1 (DAIMLER  
BENZ) wird vorgeschlagen, einen Lackfilm auf dem Folienverbund  
teilzuhärten, der dann mit einer Glasübergangstemperatur von kleiner 40°C,

5

4

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

- 5 insb. kleiner 30°C klebefrei zu verarbeiten (d. h. aufzurollen) ist und bei  
Temperaturen geringfügig oberhalb des Glaspunktes thermoverformt werden  
kann. Das dann folierte Fertigteil mit der o. g. Schicht wird dann mit  
elektromagnetischer Strahlung endgehärtet, um die Gebrauchseigenschaften  
sicherzustellen. Als Materialien für die so applizierte und verarbeitete  
10 Außenschicht (=Klarschicht) werden Phosphazene, Polyacrylate und  
Polyurethane als polymere „Bindemittel“ vorgeschlagen und beansprucht.  
Als Nachteil der beschriebenen Lösung kann genannt werden, daß der nicht-  
bzw. teilgehärtete Film eine geschlossene Schicht darstellen soll, deren  
Glasübergangstemperatur zur gleichzeitigen Gewährleistung der  
15 Blockfestigkeit (Klebefreiheit) und der Tiefziehfähigkeit (Verformbarkeit) in  
einem bestimmten, sehr niedrigen Temperaturbereich liegen soll. Somit stellt  
die Lösung einen klassischen Kompromiss dar, um gegenläufigen  
physikalischen Anforderungen (Klebefreiheit und Dehnbarkeit) gerecht zu  
werden. Die Freiheitsgrade zur Auswahl geeigneter Materialien sind demnach  
20 sehr gering.

Es besteht somit Bedarf nach mehrschichtigen Folien zur Kaschierung von  
Automobilaussenteilen, die möglichst lösemittelfrei und ohne Einsatz  
halogenierter, thermoplastischer Polymere hergestellt werden können die als  
25 blockfeste und nicht fließende wickelbare Rohware bevorratet werden  
können die während der Verarbeitung zu Verformlingen tiefgezogen und  
während oder nach dem Applizieren auf das Werkstück – entweder  
vakuumunterstütztes Aufkaschieren oder durch Hinterspritzen mit  
thermoplastischen Kunststoffen in einer Form – zu glatt verlaufenen Filmen  
30 vernetzbar sind und deren optisches Erscheinungsbild (Farbton und  
Effektpalette der bekannten OEM-Fahrzeuglacke) sowie deren  
Gebrauchseigenschaften den derzeitigen Anforderungen der  
Automobilindustrie an OEM-Lacksysteme gleichkommen.



5

5

5

10

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Folienverbund umfassend eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgebrachte Lackschicht zur Verfügung zu stellen, der nicht mehr die aufgezeigten Probleme aufweist.

15

10

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß wenigstens eine Lackschicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion vorhanden ist.

20

Erfindungsgemäß kann die Schicht auf Basis von Pulverlack oder einer Pulverlackdispersion direkt auf die Trägerschicht aufgetragen werden. Vorzugsweise wird eine Schicht auf Basis eines Flüssiglacks aufgebracht, auf die der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion geschichtet werden. Zusätzlich können eine Füllerschicht sowie eine abziehbare Deckfolie vorhanden sein. Demgemäß kann sich erfindungsgemäß ein Folienverbund mit einer Trägerfoliensicht, ggf. einem Füller, ggf. einem Flüssiglack, eine Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion und ggf. einer transparenten Kunststoffolie ergeben.

25

30

35

Beispielsweise können auch folgende Varianten in Betracht kommen:

25

1. ggf. Kleberschicht, Trägerfoliensicht, ggf. Füller (Primer), pigmentierte Flüssiglackschicht, Pulverlacklackschicht, ggf. abziehbare Folie.

40

2. Abziehbare Folie, Pulverlacklackschicht, pigmentierte Flüssiglackschicht, ggf. Füller (Primer), und/oder Kleber, ggf. abziehbare Folie

45

50

55

5

6

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

- 5 Als Material für die Schicht auf Basis eines Pulverlacks eignen sich prinzipiell  
alle aus der Lackchemie bekannten organischen Polymere. Die Auswahl  
richtet sich nach den anwendungsspezifischen Anforderungen, z. B. die  
Witterungs- und UV-Beständigkeit, Eigenfarbe etc.. Erfindungswesentlich sind  
die Anforderungen an das Schmelzverhalten der Teilchen und an die  
Fähigkeit zur chemischen, weitgehend emissionsfreien Vernetzung in der  
Schmelze. Bevorzugt werden Pulverlacke und wäßrige Suspensionen von  
Polymerpulvern nach bekannten Verfahren erzeugt und verarbeitet.

Ein erfindungsgemäß einsetzbarer Pulverlack kann z. B. enthalten:

- 15 a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 20 bis  
45% an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an  
vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,  
b) Vernetzungsmittel,  
c) Ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverlacktypische Additive, wie  
20 Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger,  
Antioxidantien

Bevorzugt werden hierbei folgende Mengenverhältnisse:

- a) 60 – 80 Teile  
25 b) 15 – 30 Teile  
c) 3 – 10 Teile

- Als epoxifunktionelles Bindemittel für den festen Pulverlack sind  
beispielsweise epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze geeignet, die durch  
30 Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer,  
das mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem  
weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Epoxidgruppe im  
Molekül enthält, herstellbar sind, wobei mindestens eines der Monomere ein

5 Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure ist. Derartige epoxidgruppenhaltige  
10 Polyacrylatharze sind z. B. bekannt aus EP-A-299 420, DE-B-22 14 650, DE-  
B-27 49 576, US-A-4,091,048 und US-A-3,781,379.

15 Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppe  
10 im Molekül enthalten, werden Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, die 1  
bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest enthalten, insbesondere Methylacrylat,  
Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat,  
20 Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat genannt.  
Weitere Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine  
15 Epoxidgruppen im Molekül enthalten, sind Säureamide, wie z. B. Acrylsäure-  
und Methacrylsäureamid, vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol,  
25 Methylstyrol und Vinyltoluol, Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinyl- und  
Vinylidenhalogenide, wie Vinylchlorid und Vinylidenfluorid, Vinylester, wie z.  
B. Vinylacetat und hydroxylgruppenhaltige Monomere, wie z. B.  
30 20 Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat.

Die in den epoxidfunktionellen Bindemitteln eingesetzten epoxidfunktionellen  
35 Monomere sind vorzugsweise Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und  
Allylglycidylether.

25 Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz weist üblicherweise ein  
40 Epoxidäquivalentgewicht von 300 bis 2500, vorzugsweise 420 bis 700, ein  
zahlenmittleres Molekulargewicht (gelpermeationschromatographisch unter  
Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt) von 2000 bis 20000,  
45 30 vorzugsweise von 3000 bis 10000, und eine Glasübergangstemperatur (TG)  
von 30 bis 80, vorzugsweise von 40 bis 70, besonders bevorzugt von 40 bis  
60°C (gemessen mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetrie (DSC)).

5

8

10

5 Ganz besonders bevorzugt werden ca. 50°C. Zum Einsatz können auch  
Gemische aus zwei oder mehr Acrylatharzen kommen.

15

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz kann nach allgemein gut  
bekannten Methoden durch Polymerisation hergestellt werden.

10

20

Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Methyl-, Butyl-Mischester. Diese haben  
gegenüber reinen Methylestern den Vorzug der besseren Löslichkeit, in  
Polymerschmelzen und Butyl-Ethylhexyl-Mischester. Bevorzugt sind  
erfindungsgemäß auch die reinen Butylester.

15

25

Als Vernetzer können verschiedene blockierte Polyisocyanate in Betracht  
kommen. Ebenso sind Aminoplastharze z. B. Melamine, einsetzbar.

Im Prinzip kann jedes für transparente Decklacke geeignete Aminoplastharz  
oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen eingesetzt werden.

30

20

35

Derartige Harze sind dem Fachmann gut bekannt und werden von vielen  
Firmen als Verkaufsprodukte angeboten. Aminoplastharze sind  
Kondensationsprodukte aus Aldehyden, besonders Formaldehyd und  
beispielsweise Harnstoff, Melamin, Guanamin und Benzoguanamin. Die  
Aminoplastharze enthalten Alkohol-, vorzugsweise Methylolgruppen, die in  
der Regel teilweise oder vollständig mit Alkoholen verethert sind.

40

Als weitere Vernetzer sind Carbonsäuren, insbesondere gesättigte,  
geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 C-Atomen im Molekül  
geeignet. Ganz besonders bevorzugt wird Dodecan-1,12-disäure eingesetzt.  
Zur Modifizierung der Eigenschaften der fertigen Pulverklarlacke können ggf.  
noch andere Carboxylgruppen enthaltende Vernetzer eingesetzt werden. Als

45

50

55

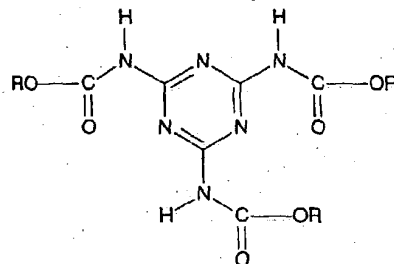
- 5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55
- 5 Beispiele hierfür seien gesättigte verzweigte oder ungesättigte geradkettige Di- und Polycarbonsäuren sowie Polymere mit Carboxylgruppen genannt.

Ferner sind auch Pulverklarlacke geeignet, die einen epoxifunktionellen Vernetzer und ein säurefunktionelles Bindemittel enthalten.

10

Als Komponente (b) können auch Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine gemäß der US-PS 4,939,213, der US-PS 5,084,541 und der EP 0 624 577 eingesetzt werden.

- 15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55
- 15 Hierbei handelt es sich um Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine der Formel



- 20 wobei R=Methyl, Butyl-,Ethylhexyl-Gruppen bedeuten. Ebenso können  
40 Derivate der genannten Verbindungen zum Einsatz kommen.

Die genannten Vernetzungsmittel können auch als Gemisch eines oder  
45 mehrerer der genannten Verbindungen eingesetzt werden. Bei der Auswahl

- 25 ist jedoch darauf zu achten, daß keine nennenswerten  
Kondensationsprodukte während der thermischen Folgeschritte entstehen

5

10

10

5 dürfen, wenn diese nicht entweichen können (z.B. in der Spritzgußform oder unter einer Schutzfolle).

15

10 Als säurefunktionelles Bindemittel sind beispielsweise saure Polyacrylatharze geeignet, die durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Säuregruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Säuregruppe im Molekül enthält, herstellbar sind.

20

25

15 Das epoxidgruppenhaltige Bindemittel bzw. der carboxylgruppenhaltige Vernetzer und das Carboxyl- bzw. das Bindemittel werden üblicherweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß pro Äquivalent Epoxidgruppen 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,75 bis 1,25 Äquivalente Carboxylgruppen vorliegen. Die Menge an vorliegenden Carboxylgruppen kann durch Titration mit einer alkoholischen KOH-Lösung ermittelt werden.

30

20

35

Erfindungsgemäß enthält das Bindemittel vinylaromatische Verbindungen, insbesondere Styrol. Um die Gefahr der Reißbildung bei der Bewitterung zu begrenzen, liegt der Gehalt jedoch nicht über 35 Gew.-%. Bevorzugt werden 10 bis 25 Gew.-%.

25

40

Die festen Pulverlacke enthalten ggf. einen oder mehrere geeignete Katalysatoren für die Epoxidharz-Aushärtung. Geeignete Katalysatoren sind Phosphoniumsalze organischer oder anorganischer Säuren, quaternäre Ammoniumverbindungen, Amine, Imidazol und Imidazolderivate. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in Anteilen von 0,001 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Epoxidharzes und des Vernetzungsmittels, eingesetzt.

45

50

55

5 Beispiele für geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind  
10 Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid,  
Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-  
Essigsäurekomplex, Tetrabutylphosphoniumiodid, Tetra-  
15 butylphosphoniumbromid und Tetrabutylphosphonium-Acetat-  
Essigsäurekomplex. Diese sowie weitere geeignete Phosphonium-  
20 Katalysatoren sind z.B. beschrieben in US-PS 3,477,990 und US-  
PS 3,341,580.

Geeignete Imidazol-Katalysatoren sind beispielsweise 2-Styrylimidazol, 1-  
15 Benzyl-2-methylimidazol, 2-Methylimidazol und 2-Butylimidazol. Diese sowie  
weitere Imidazol-Katalysatoren sind z.B. beschrieben in dem belgischen  
25 Patent Nr. 756,693.

Außerdem können die festen Pulverlacke ggf. noch Hilfsmittel und Additive  
30 enthalten. Beispiele hierfür sind Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV-Absorber,  
Radikalfänger, Rieselhilfen und Entgasungsmittel, wie beispielsweise  
Benzoin.

Die Herstellung der festen Pulverlacke erfolgt nach bekannten Methoden (vgl.  
25 z.B. Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke",  
1990) durch Homogenisieren und Dispergieren, beispielsweise mittels eines  
40 Extruders, Schneckenkneters u.ä.. Nach Herstellung der Pulverlacke werden  
diese durch Vermahlen und ggf. durch Sichten und Sieben für die  
Dispergierung vorbereitet.

30 Der Pulverklarlack kann auch als wäßrige Dispersion vorliegen.  
Vorzugsweise enthält diese eine Komponente A in Form des festen

5

12

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5 Pulverlacks und eine wäßrige Komponente B. Besonders bevorzugt ist eine  
wäßrige Pulverklarlackdispersion enthaltend  
eine feste, pulverförmige Komponente A und eine wäßrige Komponente B,  
wobei  
Komponente A ein Pulverklarlack ist enthaltend

- 10 a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 20 bis  
45%, vorzugsweise 25 bis 35% an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit  
einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,  
b) Vernetzungsmittel und  
c) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverklarlacktypische Additive, wie  
15 Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger,  
Antioxidantien

und

- 20 Komponente B eine wäßrige Dispersion ist enthaltend  
a) wenigstens einen vorzugsweise nicht-ionischen Verdicker und  
b) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel,  
Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle  
Dispergiemittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, geringe  
25 Mengen Lösemittel, Verlaufsmittel, Biozide und/oder  
Wasserrückhaltemittel.

Bevorzugt werden hierbei erfindungsgemäß folgende Mengenverhältnisse für  
die Komponente A und B:

30

Komponente A

- a) 60 – 80 Teile  
b) 15 – 30 Teile



- 5 c) 3 – 10 Teile

Komponente B

a) 20 – 50 Teile Komponente A

b) 80 – 90 Teile Komponente B

- c) 1000 – 5000 Teile destilliertes Wasser

Die Dispersion enthält vorzugsweise 25 – 100 Teile Komponente A und 100 Teile Komponente B.

- Bevorzugt werden erfindungsgemäß nicht-ionische Assoziativ-Verdicker a) eingesetzt.

Strukturmerkmale solcher Assoziativ-Verdicker a) sind:

aa) ein hydrophiles Gerüst, das eine ausreichende Wasserlöslichkeit sicherstellt und

ab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung im wäßrigen Medium fähig sind.

- Als hydrophobe Gruppen werden beispielsweise langkettige Alkylreste, wie z. B. Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Reste, oder Alkarylreste, wie z.B. Octylphenyl- oder Nonylphenyl-Reste eingesetzt.

Als hydrophile Gerüste werden vorzugsweise Polyacrylate, Celluloseether oder besonders bevorzugt Polyurethane eingesetzt, die die hydrophoben Gruppen als Polymerbausteine enthalten.

- Ganz besonders bevorzugt sind als hydrophile Gerüste Polyurethane, die Polyetherketten als Bausteine enthalten, vorzugsweise aus Polyethylenoxid.

Bei der Synthese solcher Polyetherpolyurethane dienen die Di- und oder Polyisocyanate, bevorzugt aliphatische Diisocyanate, besonders bevorzugt ggf.

5

14

10

15

5 alkylsubstituiertes 1,6-Hexamethyldiisocyanat, zur Verknüpfung der  
Hydroxylgruppen-terminierten Polyetherbausteine untereinander und zur  
Verknüpfung der Polyetherbausteine mit den hydrophoben  
Endgruppenbausteinen, die beispielsweise monofunktionelle Alkohole  
und/oder Amine mit den schon genannten langkettigen Alkylresten oder  
10 Aalkylresten sein können.

20

Zu den bevorzugt in Komponente B einsetzbaren Dispergierhilfsmitteln  
zählen u. a. Polyurethane.

Diese können vorzugsweise aus

25

- 15 1. wenigstens einer organischen Komponente mit wenigstens zwei reaktiven  
Wasserstoffatomen,  
2. einem monofunktionalen Ether und  
3. einem Polyisocyanat  
bestehen.

30

20 Die organische Komponente der Polyurethanzusammensetzung umfaßt ein  
Polyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische  
davon. Ggfs. kann ein trifunktionales Hydroxylgruppen enthaltendes  
Monomer eingesetzt werden.

35

25

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Polyurethan

40

1. wenigstens eine organische Komponente mit wenigstens zwei reaktiven  
Wasserstoffatomen,  
2. einen nicht-ionischen Stabilisator der hergestellt wird durch Reaktion  
30 i. eines monofunktionalen Polyethers mit einer Polyisocyanat enthaltenden  
Komponente zur Erzeugung eines Isocyanatzwischenproduktes und  
ii. einer Komponente mit wenigstens einer aktiven Amin- und wenigstens  
45 zwei  
aktiven Hydroxylgruppen und  
35 3. wenigstens einer Polyisocyanat enthaltenden Komponente.

50

55

5

15

5

10

Die organische Komponente umfaßt vorzugsweise Polyetherpolyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon.

15

10

Die Polyesterkomponente kann hergestellt werden durch Reaktion wenigstens einer Dicarbonsäure und wenigstens einer Alkoholkomponente, wobei der Alkohol wenigstens zwei Hydroxylgruppen enthält. Die Carbonsäurekomponente enthält zwei oder mehr Carboxylgruppen.

20

15

Zusätzlich zu den Carbonsäuren kann das Polyesterharz auch ein oder mehr niedermolekulare Diole oder Triole enthalten. Einsetzbar ist grundsätzlich jedes Polyol.

25

20

Die eingesetzten Polyesterharze oder Gemische der Polyesterharze enthalten vorzugsweise endständige Hydroxylgruppen. Dies wird bewirkt durch Zusatz eines Überschusses an Polyolen.

30

25

Zur Synthese der Polyester können sowohl Monocarbonsäuren als auch Monoalkohole eingesetzt werden. Vorzugsweise sind die Monocarbonsäuren und/oder Monoalkohole jedoch in einer sehr geringen Gewichtsmenge in dem Polyesterharz enthalten.

35

30

Die vorzugsweise eingesetzten Polyesterdiolkomponenten umfassen zwischen 20 und 80 Gew.-% des Polyurethanharzes. Vorzugsweise liegen die Mengen zwischen 50 und 70 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt werden 55 bis 65 Gew.-%.

40

35

Zur Herstellung des Polyurethans werden Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 5000 eingesetzt. Bevorzugt werden Molekulargewichte zwischen 1000 und 3500.

45

50

55

5

16

5 Zusätzlich zu den Polyesterdiolen können die Polyurethanharze weitere  
10 organische Komponenten mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen  
enthalten. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Diole und Triole, Thiole  
und/oder Amine oder Gemische dieser Stoffe. Die Komponenten, die zur  
15 Synthese der Polyesterkomponente eingesetzt werden, können auch als  
10 separate Komponenten hier zum Einsatz kommen. D.h., als zusätzliche  
organische Komponente in dem Polyurethan kommen auch Di- oder  
Trialkohole, wie z.B. Neopentylglykol oder 1,6-Hexandiol in Betracht.

20 Das Molekulargewicht der eingesetzten Diole und/oder Triole in dem  
15 Polyurethanharz liegt zwischen 0 und 20 Gew.-%. Bevorzugt werden 1 bis 6  
Gew.-%.

25 Das Polyurethanharz enthält ferner Polyisocyanate, insbesondere  
Diisocyanate. Die Isocyanate liegen zwischen 5 und 40 Gew.-% bezogen auf  
20 die Polyurethanmasse. Besonders bevorzugt werden 10 bis 30 Gew.-% und  
ganz besonders 10 bis 20 Gew.-%. Zur Herstellung des Polyurethans wird  
30 schließlich ein monofunktionaler Polyether eingesetzt.

35 In einer zweiten Variante wird ein nicht-ionischer Stabilisator hergestellt, in  
25 dem vorzugsweise ein monofunktionaler Polyether mit einem Diisocyanat zur  
Reaktion gebracht wird. Das entstandene Reaktionsprodukt wird sodann mit  
35 einer Komponente umgesetzt, die wenigstens eine aktive Amingruppe und  
wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen enthält.

40 30 In einer besonderen Ausführungsform umfaßt das Polyurethan eine  
Reaktionsprodukt aus:

- 45 1. Einem Polyesterpolyol, welches seinerseits ein Reaktionsprodukt aus einer  
Carbonsäure mit wenigstens zwei Carboxylgruppen und einer Komponente  
mit  
35 wenigstens zwei Hydroxylgruppen,  
2. wenigstens einer niedermolekularen Komponente mit wenigstens zwei

50

55

- 5 Hydroxylgruppen,  
10 3. wenigstens einer polyisocyanathaltigen Komponente,  
4. einem nicht-ionischen Stabilisator, hergestellt durch Reaktion eines  
monofunktionalen Ethers mit einem Polyisocyanat und anschließender  
15 Umsetzung des erhaltenen Reaktionsprodukts mit einer Komponente, die  
10 wenigstens eine aktive Amin- und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen  
enthält.

In einer vierten Variante umfaßt das Polyurethan ein Reaktionsprodukt aus

- 20 1. einem Polyesterpolyol,  
15 2. wenigstens einem niedermolekularen Diol oder Triol,  
3. einem Polyisocyanat,  
4. einem Trihydroxygruppen enthaltenden Monomer,  
25 5. einem monofunktionalen Hydroxygruppen enthaltenden Polyether.
- 20 Die Polyester werden synthetisiert mit dem oben beschriebenen  
Carboxylsäurekomponenten und einem Überschuß an Polyolen. Der  
30 Überschuß an Polyolen wird so gewählt, daß vorzugsweise endständige  
Hydroxylgruppen entstehen. Die Polyole haben vorzugsweise eine  
Hydroxylfunktionalität von wenigstens zwei.
- 25 Das Polyesterharz besteht vorzugsweise aus einem oder mehreren Polyolen,  
35 vorzugsweise aus einem Diol. Vorzugsweise eingesetzte Diole sind  
Alkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol und  
Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol oder andere Glykole, wie Bisphenol-A,  
40 Cyclohexandimethanol, Caprolactondiol, hydroxyalkyliertes Bisphenol und  
30 ähnliche Verbindungen.

Die niedermolekularen vorzugsweise erfindungsgemäß eingesetzten Diole  
45 sind aus dem Stand der Technik bekannt. Hierzu zählen aliphatische Diole,  
35 vorzugsweise Alkylpolyole mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür

5 sind 1,4-Butandiol, cycloaliphatische Diole, wie 1,2-Cyclohexandiol und  
10 Cyclohexandimethanol.

Als organische Polyisocyanate kommen erfindungsgemäß vorzugsweise  
solche in Betracht, die wenigstens zwei Isocyanatgruppen umfassen.  
15 Insbesondere werden die Isocyanate bevorzugt, z.B. p-Phenylendiisocyanate,  
20 Biphényl 4,4'-Diisocyanate, Toluoldiisocyanate, 3,3'-Dimethyl-4,4'  
Biphénylendiisocyanate, 1,4-Tetramethylenendiisocyanate, 1,6-  
Hexamethylenendiisocyanate, 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-Diisocyanate,  
Methylen-bis-(phenylisocyanate), 1,5-Naphthalendiisocyanate,  
15 Bis(isocyanatoethylfumarate), Isophorondiisocyanate und Methylen-bis-(4-  
Cyclohexylisocyanate).

25 Neben den genannten Diisocyanaten werden auch andere multifunktionale  
Isocyanate verwendet. Beispiele sind 1,2,4-Benzotriisocyanate und  
20 Polymethylenpolyphenylisocyanate.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von aliphatischen Diisocyanaten, z.B.  
1,6-Hexamethylenendiisocyanat, 1,4-Butylenendiisocyanat, Methylen-bis-(4-  
Cyclohexylisocyanat), Isophorondiisocyanat und 2,4-Toluoldiisocyanat.

25 Längerkettige Polyurethanharze können erhalten werden durch  
Kettenverlängerung mit diol- und/oder triolgruppenenthaltenden  
Komponenten. Besonders bevorzugt werden Kettenverlängerungsmittel mit  
wenigstens zwei aktiven Hydroxengruppen, z.B. Diolen, Thiolen, Diaminen  
30 oder Gemischen dieser Stoffe, z.B. Alkanolaminen, Aminoalkylmercaptanen,  
Hydroxyalkylmercaptanen und ähnlichen Verbindungen.

Beispiele für als Kettenverlängerungsmittel eingesetzte Diole sind 1,6-  
45 Hexandiol, Cyclohexandimethylol und 1,4-Butandiol. Ein besonders  
35 bevorzugtes Diol ist Neopentylglykol.

5 Die einsetzbaren Polyether sind vorzugsweise mono- oder difunktionelle  
10 Polyether. Zu den monofunktionellen zählen beispielsweise solche,  
hergestellt werden durch Polymerisation von Ethylenoxiden, Propylenoxiden  
oder Gemischen hiervon.

15 10 Das beschriebene Polyurethanprodukt kann mit herkömmlichen Vernetzern  
vermischt werden. Hierzu zählen vorzugsweise Aminoplastharze, z.B.  
Melamin. Ebenso können Kondensationsprodukte anderer Amine und Amide  
20 eingesetzt werden, z.B. Aldehydkondensate von Triazinen, Diazinen,  
Triazolen, Guanidinen, Guanaminen oder alkyl- und arylsubstituierte Derivate  
15 solcher Komponenten. Eine Beispiele solcher Komponenten sind N,N'-  
Dimethylharnstoff, Dicyandiamide, 2-Chloro-4,6-Diamino-1,3,5-Triazine, 6-  
Methyl-2,4-Diamino-1,3,5-Triazine, 3,5-Diamino-Triazole,  
25 Triaminopyrimidine, 2-Mercapto-4,6-Diaminopyrimidine, 2,4,6-  
Triethyltriamino-1,3,5-Triazine und ähnliche Stoffe.

20 Als Aldehyd kommen vorzugsweise Formaldehyde in Betracht. Ebenso  
30 können Acetaldehyde, Crotonaldehyde, Acrolein, Benzaldehyde, Furfural zum  
Einsatz kommen.

35 25 Die Amin-Aldehydkondensationsprodukte können Methylol oder ähnliche  
Alkoholgruppen enthalten. Beispiele für einsetzbare Alkohole sind Methanol,  
Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Benzylalkohol und  
aromatische Alkohole, cyclische Alkohole, wie Cyclohexanol, Monoether oder  
40 Glykole sowie substituierte Alkohole, z.B. 3-Chloropropanol.

30 Neben den genannten Isocyanaten können auch blockierte Polyisocyanate  
als Vernetzungsmittel eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise  
organische Polyisocyanate wie Trimethylen-, Tetramethylen-, Hexamethylen-,  
45 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen und 2,3-Butylen-Diisocyanate. Ebenso sind  
einsetzbare Cycloalkenkomponenten wie 1,3-Cyclopentan-, 1,4-Cyclohexan-  
35 und 1,2-Cyclohexandiisocyanate. Ferner sind aromatische Komponenten wie

5 Phenyl-, p-Phenyl-, 4,4'-Diphenyl-, 1,5-Naphthalen und 1,4-Naphthalendiisocyanate verwendbar. Darüber hinaus kommen aliphatisch-aromatische Komponenten wie 4,4'-Diphenylmethan, 2,4- oder 2,6-Tolylen oder Gemische hiervon, 4,4'-Toluidin und 1,4-Xylylendiisocyanate in Betracht. Weitere Beispiele sind kernsubstituierte aromatische Komponenten wie 4,4'-Diphenyletherdiisocyanate und Chlordiphenylendiisocyanate. Einsetzbare Triisocyanate sind Triphenylmethan-4,4', 4''-Triisocyanate, 1,3,5-Triisocyanatbenzene und 2,4,6-Triisocyanattoluol. Verwendbare Tetraisocyanate sind schließlich 4,4'-Diphenyl-dimethylmethan, 2,2'-, 5,5'-Tetraisocyanate.

15 Als Blockierungsmittel können aliphatische, cycloaliphatische aromatische Alkylmonoalkohole eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Chlorethyl-, Propyl-, Butyl-, Cyclohexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl 3,3,5-Trimethylhexanol, Decyl- und Lauryl-Alkohole. Als phenolische Komponenten sind z.B. Phenole oder substituierte Phenole verwendbar. Beispiele hierfür sind Kresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorphenol, Ethylphenol, 1-Butylphenol und 2,5-Di-t-Butyl-4-Hydroxytoluol.

25 Weitere geeignete Blockierungsmittel sind tertiäre Hydroxylamine, z.B. Diethylethanolamin und Oxime, wie Methylethylketonoxim, Acetonoxim und Cyclohexanonoxim.

Die beschriebenen Vernetzungsmittel sind in der Polyurethandispersion in Mengen von 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-% vorhanden.

30 Das erhaltene Polyurethan kann in der Powderslurry mit einem Anteil von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% vorhanden sein.

45 Aus den Komponenten A und B kann durch Naßvermahlung oder durch 35 Einrühren von trocken vermahlenem Pulverlack die wäßrige



5 Pulverklarlackdispersion hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird die Naßvermahlung.

10 Nach der Dispergierung der Komponente A in der Komponente B wird ggf. vermahlen, der pH-Wert auf 4,0 bis 7,0, vorzugsweise 5,5 bis 6,5 eingestellt und filtriert.

15 Die mittlere Korngröße liegt zwischen 1 und 25  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise unter 20  $\mu\text{m}$ . Besonders bevorzugt bei 3 bis 10  $\mu\text{m}$ . Der Festkörpergehalt der wäßrigen Pulverklarlack-Dispersion liegt zwischen 15 und 50 %.

20 Der Dispersion können vor oder nach der Naßvermahlung bzw. dem Eintragen des trockenen Pulverlackes in das Wasser 0 bis 5 Gew.% eines Entschäumergemisches, eines Ammonium und/oder Alkalisalzes, eines Dispergierhilfsmittels, Netzmittels und/oder Verdickergemisches sowie der anderen Additive zugesetzt werden. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß  
25 Entschäumer, Dispergierhilfs-, Netz- und/oder Verdickungsmittel zunächst in Wasser dispergiert. Dann werden kleine Portionen des Pulverklarlackes eingerührt. Anschließend werden noch einmal Entschäumer, Dispergierhilfs-, Verdickungs- und Netzmittel eindispergiert. Abschließend werden nochmals  
30 in kleinen Portionen Pulverklarlacke eingerührt.

35 Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt erfindungsgemäß vorzugsweise mit Ammoniak oder Aminen. Der pH-Wert kann hierbei zunächst ansteigen, daß eine stark basische Dispersion entsteht. Der pH-Wert fällt jedoch innerhalb  
40 mehrerer Stunden oder Tage wieder auf die oben angeführten Werte.

45 Eine andere Variante zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Dispersion besteht darin, daß eine flüssige Schmelze der Bindemittel und Verletzter sowie ggf. der Zusatzstoffe c) der Komponente A gemischt, in eine  
35 Emulgiervorrichtung vorzugsweise unter Zusatz von Wasser und

- 5  
10 5 Stabilisatoren gegeben, die erhaltene Emulsion abgekühlt und filtriert werden.

15 Als Material für die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks, die ggf. sich zwischen Folie und Pulverlackschicht befinden kann, eignen sich alle derzeit  
20 10 existenten Lacksysteme.

25 Insbesondere kann jeder für die konventionelle Lackierung von Automobilkarosserien geeignete Basislack verwendet werden. Voraussetzung ist allerdings eine gute Flexibilität des ausgehärteten Lacks, ohne daß die  
30 15 Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion verlorengeht. Derartige Lacke sind dem Fachmann gut bekannt. Sie enthalten im wesentlichen ein polymeres Bindemittel, ggf. ein Vernetzungsmittel sowie ein Pigment oder eine Mischung aus Pigmenten.

35 Der erfindungsgemäß einsetzbare Basislack kann als Bindemittel  
40 20 beispielsweise ein Polyesterharz, ein Polyurethanharz oder ein Polyacrylatharz oder eine Mischung aus solchen Bindemitteln enthalten.

45 Im einzelnen kann der Flüssiglack ferner Rheologiemittel sowie sonstige Lackhilfsstoffe aufweisen. Selbstverständlich können auch Pigmente  
50 25 jeglicher Art, beispielsweise Farbpigmente wie Azopigmente, Phtalocyaninpigmente, Carbonylpigmente, Dioxazinpigmente, Titandioxid, Farbruß, Eisenoxide und Chrom- bzw. Kobalddioxide, oder Effektpigmente wie Metallplättchenpigmente, insbesondere Aluminiumplättchenpigmente und Perlglanzpigmente eingebaut sein und/oder flüssigkristalline Polymere.

55 30 Weiterhin können die eingesetzten Flüssiglacke ggf. noch übliche Hilfsmittel, Additive, geeignete Lichtschutzmittel (z.B. HALS-Verbindungen, Benzotriazole, Oxalanilid u.ä.), Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren,

- 5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55
- 5 Mattierungsmittel, Entschäumer, Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel, z.B. Cellulose-Derivate, oder andere, in Basislacken üblicherweise eingesetzten Additive enthalten. Diese üblichen Hilfsmittel und/oder Additive werden üblicherweise in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 9 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne Pigmente und ohne Füllstoffe, eingesetzt.

Schließlich kann der Flüssiglack auch haftungsvermittelnde Agentien enthalten damit die Verbindung zwischen Folien und Pulverlack verbessert wird. Hierfür kommen insbesondere funktionelle Silane, (Übergangs)Metallkomplexe und -alkoholate, Polyamine, -halogenierte und/oder polar modifizierte Polyolefine (z.B. gem. der EP 0 755 422) sowie amphiphile Blockpolymere in Betracht.

- 20 Voraussetzung ist allerdings auch hier eine gute Flexibilität des ausgehärteten Lacks, ohne daß die Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion verlorengeht. Derartige Lacke sind dem Fachmann gut bekannt.

Als Vernetzungsmittel kann der Basislack ein Aminoplastharz, ein Polyisocyanatharz, ein Carboxylgruppen enthaltendes Vernetzungsmittel oder eine Mischung aus solchen Vernetzungsmitteln enthalten.

- 25  
30  
35  
40  
45  
50  
55
- 25 Daneben kommen auch Tris(Alkoxy-carbonylamino)Triazine in Betracht. Ebenso können Derivate hiervon zum Einsatz kommen. Vorzugsweise können Tris(Alkoxy-carbonylamino)Triazine eingesetzt werden, wie sie in der US-PS 5084541 beschrieben sind.

- 5 Die Trockenfilmschichtdicke der applizierten Flüssiglackschicht sollte  
10 zwischen 15 und 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 50 und 100  $\mu\text{m}$  betragen.

15 Die Trockenfilmschichtdicke der applizierten Schicht auf Basis von Pulverlack  
oder von Pulverlackdispersionen sollte zwischen 30 und 200  $\mu\text{m}$ ,  
20 vorzugsweise zwischen 50 und 100  $\mu\text{m}$  betragen.

25 Sofern die erfindungsgemäße mit den beschriebenen Lacken beschichtete  
Folie zur Verwendung für Fahrzeugkarosserien eingesetzt wird und hierfür  
zusätzlich mit einer Füllerszusammensetzung lackiert werden soll, können  
15 vorzugsweise zur Lackierung von Automobilkarosserien geeignete  
20 Füllerszusammensetzungen verwendet werden. Auch hier muß eine für die  
Erfindungszwecke ausreichende Flexibilität vorhanden sein. Diese kann erfin-  
dungsgemäß über den Vernetzungsgrad gesteuert werden.

30 Die auf diese Weise erhaltene Füllerschicht hat im wesentlichen drei  
25 Aufgaben: Zum einen soll sie die Unebenheiten ausgleichen und zum  
anderen die Steinschlagbeständigkeit der Gesamtlackierung verbessern.  
Außerdem dient der Füller der Haftungsvermittlung zwischen Folienkunststoff  
35 und Lackaufbau. Zu diesem Zweck kann der Füller die im Zusammenhang  
mit den Flüssiglack genannten haftungsvermittelnden Agentien enthalten. Die  
20 Füllerszusammensetzungen können im wesentlichen aus einem Bindemittel,  
einem Vernetzungsmittel, Pigmenten und Füllstoffen sowie ggf. weiteren  
40 Additiven, wie z.B. Vernetzungskatalysatoren und Verlaufshilfsmitteln  
bestehen.

45 Die einsetzbaren Füllerszusammensetzungen können als Bindemittel  
30 beispielsweise Epoxidharze, Polyesterharze, Polyurethanharze, Poly-  
acrylatharze und Alkydharze oder Kombinationen aus solchen Harzen  
enthalten. Als Vernetzungsmittel können die einsetzbaren Füllerszusammen-

5

25

10

- 5 setzungen Aminoplastharze, wie z.B. Melamin-Formaldehydharze, Amine, Polyisocyanate und Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen enthalten. Als Beispiele für Pigmente, die in den einsetzbaren Füllerzusammensetzungen enthalten sein können, werden Titandioxid, Phthalocyanine, Eisenoxide und Ruß genannt. Als Füllstoffe können die
- 10 Füllerzusammensetzungen beispielsweise Kalk oder Bariumsulfat enthalten.

15

20

- Als Materialien für die zu beschichtende Trägerschicht eignen sich alle thermoplastisch verformbaren Kunststoffe wie Polyolefine, Polyester,
- 15 Polyamid, Polyurethan, Polyacrylat, insbesondere Copolymere aus Acrylnitril, Styrol, Acrylestern (z. B. Typen des LURAN und LURAN S.). Geeignet sind natürlich auch Blends verschiedener Thermoplaste, z. B. aus Polycarbonat und Polybutylenterephthalat. Ebenso kommen Gemische der genannten
- 20 Stoffe in Betracht. Die Foliendicke kann zwischen 10 und 1000 µm, vorzugsweise 10 bis 500 µm, höchst bevorzugt 20 bis 250 µm, betragen und richtet sich nur nach praktischen Aspekten für die Verarbeitung.

25

30

35

- Neben den genannten Materialien können auch freitragende Lackfilme als Trägerschicht dienen. Solche Lackschichten sind z. B. in der DE 195 35 934
- 25 beschrieben.

40

45

- Auf die Schicht auf Basis der beschriebenen Pulverlacke oder Pulverlackdispersionen kann eine transparente Kunststoffolie aufgetragen werden. Im Prinzip können hier die Materialien eingesetzt werden, die auch
- 30 für die Trägerfolie geeignet sind. Aus Kostengründen werden Polyolefinfolien bevorzugt.

50

55

5

Die erfindungsgemäß beschichteten Folien lassen sich zusammenrollen. Daher können die Produkte in Form von Rollen angeboten und geliefert werden. Aus diesem Grunde müssen die erfindungsgemäß eingesetzten Lacke eine für das Zusammenrollen ausreichende Flexibilität aufweisen.

10

Es ist erfindungsgemäß vorgesehen, im unverarbeiteten Zustand der Folie keinen geschlossenen Schichtfilm aus ihrem Pulverlack oder der Pulverlackdispersion zu erzielen, sondern eine möglichst dichte Packung von Materialteilchen mit mittleren Durchmessern kleiner 50 µm, vorzugsweise kleiner 15 µm, besonders bevorzugt kleiner 10 µm auf die Folie oder auf eine mit einer pigmentierten Schicht auf Basis eines Flüssiglacks versehene Folie zu applizieren. Die Materialteilchen haben vorzugsweise einen Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 100°C und sind soweit miteinander versintert (an den Berührungspunkten punktuell verklebt), daß die beschichtete Folie problemlos aufwickelbar ist.

25

Demgemäß liegen der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion vorzugsweise in gesinteter, teilvernetzter oder – im Falle der Pulverlackdispersion – getrockneter Form vorliegen.

40

Beim Verarbeiten kann die Folie auch bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Teilchen verformt werden. Dabei können die miteinander punktuell verklebten Teilchen an ihren Kontaktpunkten getrennt werden. Bei lokal auftretenden starken Verformungen können dann auch makroskopische, visuell wahrnehmbare Risse in der Schicht auftreten. Da es sich in diesem Zustand noch um ein völlig unvernetztes Material handelt, können die Risse dann durch Zuführung thermischer Energie durch das zerfließende Material

50

55

geschlossen werden (beim Anwenden der Folie zur Dekoration von thermoplastischen Kunststoffteilen geschieht das vorzugsweise bereits in der Spritzgußform durch die warme Kunststoffmasse). In diesem Zustand kann dann auch die Endhärtung des Materials erfolgen. Diese kann wahlweise durch eine thermisch (katalysiert oder nicht) ablaufende chemische Vernetzung erfolgen (bevorzugt Additionsreaktionen ohne nennenswerte Emissionen von z. B. Verkappungsagentien). Die thermische Vernetzung kann vorzugsweise bereits in der Spritzgußform erfolgen und/oder durch Einwirkung heißer Medien (z. B. Umluft) des fertig folierten Formteils. Im Ergebnis erhält man ausgehärtete Filme mit ausgezeichnetem Appearance (Oberflächenglätte, Glanz) und sehr guten Gebrauchseigenschaften (entsprechend bekannter OEM-Klarschichttechnologien).

Die Folien können im Prinzip auch auf alle Formteilrohlinge, vorzugsweise Metallbleche, die zur Herstellung von Fahrzeugkarosserien, von Anbauteilen für Fahrzeugkarosserien, von Haushaltsgeräten, z.B. Kühlschränken, Waschmaschinen, Geschirrspülmaschinen geeignet sind, aufgebracht werden. Vorwiegend werden die Folien auf vorbehandelte Metallbleche aufgebracht. Diese können beispielsweise durch Phosphatierung und/oder Chromatierung vorbehandelt sein.

Die wie oben beschrieben hergestellten beschichteten Folien können auf die Oberfläche eines Formteilrohlinges, d.h. eines noch nicht verformten Substrats, vorzugsweise Metallblech, laminiert werden. Hierbei kann zunächst die Folie auf das nicht verformte Substrat laminiert, anschließend verformt, schließlich verfilmt und gehärtet werden.

5

28

10

5 Die Haftung zur zu beschichtenden Oberfläche kann auf unterschiedliche Weise bewerkstelligt werden. Eine Möglichkeit besteht beispielsweise darin, daß Folien, die haftungsvermittelnde Gruppen, wie z.B. Urethangruppen, Säureanhydridgruppen oder Carboxylgruppen aufweisen oder Folien, die durch Coextrusion mit einem haftungsvermittelnde Gruppen aufweisenden

15

10 Polymer mit haftungsvermittelnden Gruppen versehen worden sind, eingesetzt werden. Die Haftung zwischen der Folie und der zu beschichtenden Oberfläche kann auch durch Verwendung eines Klebstoffes erreicht werden. Hierbei können sowohl bei Raumtemperatur feste als auch bei Raumtemperatur flüssige Klebstoffe zum Einsatz kommen.

20

15

25

30

35

40

45

50

55



## 5 Ausführungsbeispiele

### 1. Herstellung des Acrylatharzes

21,1 Teile Xylol werden vorgelegt und auf 130°C erwärmt. Zu der Vorlage werden bei 130°C binnen 4 h über zwei getrennte Zulaufbehälter Initiator: 4,5 Teile TBPEH (tert.-Butylperethylhexanoat) gemischt mit 4,86 Teilen Xylol und Monomere: 10,78 Teile Methylmethacrylat, 25,5 Teile n-Butylmethacrylat, 17,39 Teile Styrol und 23,95 Teile Glycidylmethacrylat zudosiert. Anschließend wird auf 180°C erwärmt und im Vakuum < 100 mbar das Lösemittel abgezogen.

#### 1.1. Herstellung des Pulverklarlackes

77,5 Teile Acrylatharz, 18,8 Teile Dodecandicarbonsäure (s. Härter), 2 Teile Tinuvin 1130 (UV-Absorber), 0,9 Teile Tinuvin 144 (HALS), 0,4 Teile Additol XL 490 (Verlaufsmittel) und 0,4 Teile Benzoin (Entgasungsmittel) werden innig auf einem Henschel-Fluidmischer vermischt, auf einem BUSS PLK 46 Extruder extrudiert, auf einer Hosohawa ACM 2-Mühle vermahlen und über ein 125 µm Sieb abgesiebt.

#### 1.2. Herstellung der Dispersion

In 400 Teile entsalztes Wasser werden 0,6 Teile Troykyd D777 (Entschäumer), 0,6 Teile Orotan 731 K (Dispergierhilfsmittel), 0,06 Teile Surfinol TMN 6 (Netzmittel) und 16,5 Teile RM8 (Rohm & Haas, nichtionischer Assoziativ-Verdicker auf Polyurethanbasis) dispergiert. Dann werden in kleinen Portionen 94 Teile des Pulverklarlackes eingerührt. Anschließend werden noch einmal 0,6 Teile Troykyd D777, 0,6 Teile Orotan 731 K, 0,06 Teile Surfinol TMN 6 und 16,5 Teile RM8 eindispergiert. Abschließend werden in

5

30

10

5 kleinen Portionen 94 Teile des Pulverklarlackes eingerührt. Das Material wird in einer Sandmühle 3,5 h gemahlen. Die abschließend gemessene durchschnittliche Teilchengröße beträgt 4 µm. Das Material wird durch einen 50 µm Filter filtriert und abschließend werden 0,05 % Byk 345 (Verlaufsmittel) zugesetzt.

15

10

### 1.3. Applikation der Dispersion

20

15

Die Slurry wird auf mit Wasserbasislack beschichteten Stahltafeln mittels einer Becherpistole appliziert. Das Blech wird 5 min bei Raumtemperatur und 5 min bei 60°C abgelüftet. Anschließend wird bei einer Temperatur von 140°C das Blech 30 min. eingebrannt.

25

Bei 40 µm Schichtdicke wird ein hochglänzender Klarlack-Film mit MEK-Beständigkeit (> 100 Doppelhübe) hergestellt.

20

30

Der Klarlack-Film weist eine gute Schwitzwasserbeständigkeit auf.

## 2. Herstellung einer mit Klarschichtmittel beschichteten Folie

35

### 2.1 Mit Polymer beschichtete Folie

40

30

Eine 400 µm dicke Folie aus Acrylnitri-Styrol-Acrylester-Copolymer (LURAN S 797, BASF AG) wird mit einem handelsüblichen Wasserbasislack für Automobilbeschichtungen (...) mittels Walzenauftrag beschichtet und durch Passieren eines segmentierten Konvektionsofens mit erwärmter Luft eines Temperaturgradienten von 40 bis 100°C und einer Aufenthaltsdauer von zwei Minuten so getrocknet, daß ein klebfreier Film ohne duroplastische Vernetzung vorliegt. Die Trockenfilmschichtdicke beträgt 50 µm. Auf die so erhaltene Basisschicht wird die in 1.2 erhaltene Suspension durch

45

35

50

55

Walzenrakelauftrag beschichtet. Das Abdunsten des Wassers und das punktuelle Verkleben der getrockneten Polymerteilchen erfolgt beim zweiminütigen Passieren eines segmentierten Konvektionsofens dessen Luft einen Temperaturgradienten zwischen 50 und 100°C aufweist. Es resultiert eine blockfreie und nicht fließende Folie mit einer 70 µm dicken, nichttransparenten, weißen Klarschicht, die wickelbar und lagerfähig ist.

## 2.2 Verformung und Aushärtung der Folie

Die Folie wird bei Raumtemperatur mit der unbeschichteten Seite über einen Zylinder gebogen. Die verformte Folie bleibt rissfrei (Zylinderdurchmesser  $\geq 10$  cm) oder weist zunehmend makroskopische Risse in der weißen Klarschicht auf (Zylinderdurchmesser  $< 10$  cm). Nach dreißigminütigem Aufenthalt in einem Umluftofen mit 150°C heißer Luft sind in jedem Fall alle Risse zugeflossen und man erhält eine glatt verlaufene, transparente Klarschicht ohne Fehlstellen, mit hohem Glanz ( $\geq 85$  Einheiten bei 20° Beobachtungswinkel und geringem Schleier ( $\leq 30$  Einheiten bei 20° Beobachtungswinkel)

## 2.3 Gebrauchseigenschaften der gehärteten Folie

Der Film wird durch 24-stündiges Einwirken von Benzin bei Raumtemperatur visuell im Erscheinungsbild nicht verändert. Auf Stahlblech applizierte Folienaufbauten weisen Beständigkeiten gegenüber Baumharz, Teer und 1proz. Schwefelsäure von typischerweise 38°C, 42°C bzw. 40°C auf (Temperatur des Gradientenofens, bei der Markierungen im Film sichtbar werden). Eine zehntägige Lagerung bei 40°C und 95% relative Luftfeuchte ergibt

5

32

10

5

keine visuelle Änderung des Films sowie keinen Haftungsverlust nach  
einstündiger Regeneration der Filme an der Raumluft.

15

10

20

25

30

35

40

45

50

55

## Claims

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

## Patentansprüche.

1. Folie umfassend wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine  
darauf aufgebrachte Lackschicht, dadurch gekennzeichnet, daß  
wenigstens eine thermisch härtbare Schicht auf Basis eines  
Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion vorhanden ist
2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverlack  
bzw. das Polymer des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion einen  
Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 100°C,  
aufweisen.
3. Folie nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion in Form einer  
gesinterten, teilvernetzten und/oder getrockneten Schicht vorliegen.
4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß  
sie wenigstens eine Schicht auf der Basis eines Flüssiglacks aufweist.
5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß  
die mit den Lacken zu beschichtende Trägerschicht ein Kunststoff,  
vorzugsweise ein thermoplastisch formbarer Kunststoff, oder ein  
freitragender Lackfilm ist.
6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß  
sie wenigstens eine Schicht aus einer Füllerezusammensetzung  
aufweist.

5

34

10

- 5 7. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion eine abziehbare Folie aufgebracht ist.

15

8. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß
- 10 - die Trägerschicht eine Dicke von 10 bis 1000 µm, vorzugsweise 10 bis 500 µm aufweist
- die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks eine Dicke 15 bis 200 µm, vorzugsweise 50 bis 100 µm aufweist und
- die Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer
- 15 Pulverlackdispersion eine Dicke von 30 bis 200 µm, vorzugsweise 50 bis 100 µm aufweist.

20

30

9. Verfahren zur Herstellung der beschichteten Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Trägerschicht
- 20 oder auf die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks ein Pulverlack oder eine Pulverlackdispersion aufgebracht wird, der Pulverlack angesintert oder die Pulverlackdispersion getrocknet wird und ggf. eine abziehbare Folie aufgebracht wird.

35

40

- 25 10. Formteile, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8 beschichtet sind.

45

11. Verfahren zur Beschichtung von Formteilen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 aufgetragen wird
- 30 und anschließend die Schicht auf Basis des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion vernetzt wird, wobei die Vernetzung vorzugsweise durch Wärmezufuhr oder Strahlung erfolgt.

50

55

5

35

10

5

12. Verwendung der Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur  
Beschichtung von Formteilen, vorzugsweise Fahrzeugkarosserien und  
Haushaltsgeräten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/05180

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J7/04 C09D5/04 B05D7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C09D B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197837 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 1978-66293A XP002126311 & JP 53 091943 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD), 12 August 1978 (1978-08-12) abstract	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31 May 1999 (1999-05-31) & JP. 11 047686 A (NIPPON PAINT CO LTD), 23 February 1999 (1999-02-23) abstract	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December 1999

Date of mailing of the international search report

13/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5616 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: onal Application No  
PCT/EP 99/05180

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 251 546 A (GEN MOTORS CORP) 7 January 1988 (1988-01-07) cited in the application claims 1,11	1
A	US 5 338 578 A (LEACH BURR L) 16 August 1994 (1994-08-16) claim 1 column 6, line 13 - line 17	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05180

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 53091943 A	12-08-1978	NONE	
JP 11047686 A	23-02-1999	NONE	
EP 0251546 A	07-01-1988	DE 3777258 A	16-04-1992
		JP 6088327 B	09-11-1994
		JP 63025020 A	02-02-1988
		US 4838973 A	13-06-1989
		US 4828637 A	09-05-1989
		US 4957802 A	18-09-1990
		US 4868030 A	19-09-1989
US 5338578 A	16-08-1994	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/05180

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08J7/04 C09D5/04 B05D7/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08J C09D B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beiz. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197837 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 1978-66293A XP002126311 & JP 53 091943 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD), 12. August 1978 (1978-08-12) Zusammenfassung	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31. Mai 1999 (1999-05-31) & JP 11 047686 A (NIPPON PAINT CO LTD), 23. Februar 1999 (1999-02-23) Zusammenfassung	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Dezember 1999

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

13/01/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Niaounakis, M.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05180

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	EP 0 251 546 A (GEN MOTORS CORP) 7. Januar 1988 (1988-01-07) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,11 -----	1
A	US 5 338 578 A (LEACH BURR L.) 16. August 1994 (1994-08-16) Anspruch 1 Spalte 6, Zeile 13 - Zeile 17 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05180

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 53091943 A	12-08-1978	KEINE	
JP 11047686 A	23-02-1999	KEINE	
EP 0251546 A	07-01-1988	DE 3777258 A	16-04-1992
		JP 6088327 B	09-11-1994
		JP 63025020 A	02-02-1988
		US 4838973 A	13-06-1989
		US 4828637 A	09-05-1989
		US 4957802 A	18-09-1990
		US 4868030 A	19-09-1989
US 5338578 A	16-08-1994	KEINE	